

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/061138 A1

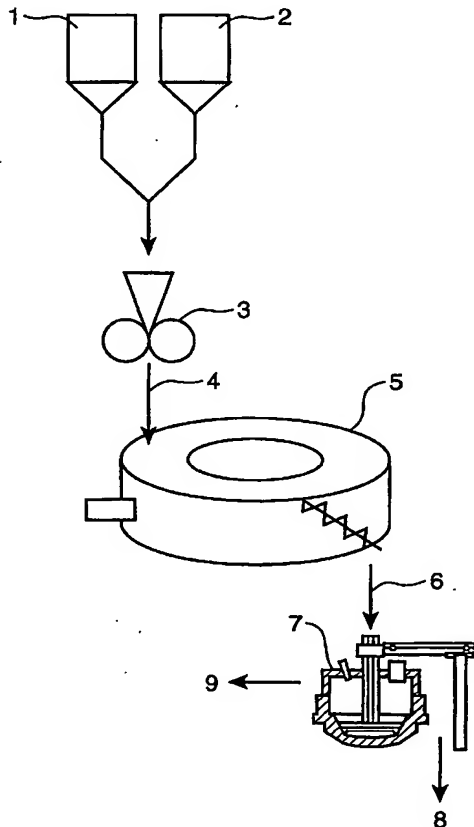
- (51) 国際特許分類: C22B 34/32
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016913
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-001200 2003 年 1 月 7 日 (07.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉立 宏志 (SUGITATSU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 田中英年 (TANAKA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 原田 孝夫 (HARADA, Takao) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 宮原 逸雄 (MIYAHARA, Itsuo) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 小林 勲 (KOBAYASHI, Isao) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REDUCING CHROMIUM-CONTAINING RAW MATERIAL

(54) 発明の名称: クロム含有原料の還元方法



(57) Abstract: A method for reducing a chromium containing raw material, which comprises subjecting a mixture comprising the chromium containing raw material and a carbonaceous reducing agent to radiation heating in a movable hearth furnace to reduce the material, wherein the mixture is heated at an average rate of temperature elevation of, preferably, 13.6°C/s or more, for the period of time from the beginning of the radiation heating to the time when the temperature of the mixture reaches 1114°C. The method allows the enhancement of the reduction percentage of chromium.

(57) 要約: 本発明はクロムの還元率を高めることができるクロム含有原料の還元方法を提供することを目的とするものであって、本発明は酸化クロム含有原料と炭素質還元材とからなる混合物を移動炉床炉内で輻射加熱して加熱還元するに際し、該混合物の輻射加熱開始時点から、該混合物の温度が1114°Cに到達するまでの該混合物の平均昇温速度を、好ましくは13.6°C/s以上とすることに要旨を有する。



(74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI,Etsuji et al.); 〒530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島2丁目2番2号ニチメンビル2階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

クロム含有原料の還元方法

技術分野

本発明は、フェロクロムの製造技術の分野に属し、詳しくはクロム含有原料の還元方法に関する。

背景技術

高炭素フェロクロム（以下、単に「フェロクロム」という。）の製造は、クロム鉱石を予備処理した後、サブマージドアーク電気炉（以下、単に「電気炉」ともいう。）で溶融・還元することにより行われている。クロム鉱石の予備処理法としては、ブリケット法、焼結法、焼成ペレット法、予備還元ペレット法などがある。

予備還元ペレット法は、コークスとともに微粉碎したクロム鉱石を造粒して生ペレットを製造し、これをロータリーキルンにより1300℃以上で還元焙焼して予備還元ペレットとするものである。予備還元ペレットの還元率は、内装コークスのみの場合には60～70％であるが、さらに外装コークスを併用することにより80％にも達する。このため、電気炉におけるクロム鉱石の還元所要熱が他の予備処理法に比べて大幅に少なくなり、電力消費量を大幅に削減できる。

上記予備還元ペレット法は電力消費量の少ない方法として優れたものであるが、予備処理にロータリーキルンを用いるものであることから、以下のようなロータリーキルン特有の多くの問題点を有する。すなわち、ロータリーキルンは転動により原料を移動させるという基本原理に基づくためダスト発生量が多く、キルン内にダムリングが生じやすい問題がある。また、原料の滞留時間にバラツキが生じるため過剰な長さを必要とし、設備の設置面積が大きい、キルンの表面積が大きくなり熱放散量が多いため燃料消費量が高い等の問題もある。さらに、外装コークスを併用する場合には、ロータリーキルン内で外装コークスの酸化損失が

大きいという問題もある。

また、熱力学的に酸化クロムは酸化鉄より還元されにくい。キルン内のペレットは、キルン排出端に備えられたバーナで加熱され徐々に昇温するため、内装コークスはクロム鉱石中の還元されやすい酸化鉄の還元優先的に消費され、還元されにくい酸化クロムの還元が遅れるという問題がある。

そこで、上記ロータリーキルン特有の問題点を解決するため、予備還元回転炉床炉を用いる方法が提案されている。

一つは、CrおよびFeを含む製鉄ダストに炭材を添加して造粒して得られた生ペレットをシャフト予熱器で約600～800℃の温度に予熱してから回転炉床炉内に装入し還元雰囲気中で約1000～1800℃の温度に徐々に加熱するものである。

他の一つは、ステンレス鋼製造工程で生じた含クロム廃棄物に適量のクロム鉱石を配合したものとコークスとを造粒して製造した生ペレットをロータリーハース炉（回転炉床炉）の炉床に静置して、燃焼ガスにより加熱し、含クロム鉄ペレットを製造するものである。

上記方法によれば、ロータリーキルンと異なり、原料を回転炉床上に静置することからダスト発生量が少なく、ダムリング生成の問題も生じない。また、原料の滞留時間が均一となるため過剰な炉床面積を必要とせず、設備がコンパクト化し、炉の表面積が小さくなり熱放散量が少ないため燃料消費量も低減できる。

しかしながら、上記方法においては、シャフト予熱器内の600～800℃程度の温度でも内装炭材による酸化鉄の還元は開始され（一方、この程度の温度では炭材による酸化クロムの還元は起こらない）、さらに回転炉床炉内でもペレットが徐々に加熱されるため、炭材は酸化鉄の還元優先的に消費されてしまう。このため、酸化クロムの還元が開始しうる温度に達した時には炭材が不足して酸化クロムと炭材との接触機会が維持できず、クロムの還元率が低くなる。一方、前記接触機会を維持するために内装炭材の配合量を増加させると、生ペレットの強度が低下して粉化し炉床に付着物を形成する、回転炉床炉からの排ガス中への

ダストロスが増加する、還元ペレットが粉化し、ないしは粉化しなくとも密度が低下して電気炉内の溶湯中に溶け込みにくくなり溶解歩留が悪化する等の問題が生じる。

また、上記方法においては、ペレットの加熱温度や昇温速度についての記載が一切なく、上記酸化クロムの還元が遅れる問題については、まったく触れられていない。

そこで、本発明は、炭材を内装した、酸化クロムおよび酸化鉄を含むクロム含有原料を還元（予備還元）するに際し、内装炭材が酸化鉄の還元優先的に消費されることを抑制して酸化クロムの還元を促進し、クロムの還元率を高めることができるクロム含有原料中の酸化クロムの還元方法（還元クロムの製造方法）を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、酸化クロムおよび酸化鉄を含有するクロム含有原料と炭素質還元材とを混合して混合物となす混合工程と、この混合物を移動炉床炉内で輻射加熱により急速昇温し加熱還元して還元混合物を得る還元工程とを有することに要旨を有するクロム含有原料中の酸化クロムの還元方法である。

上記混合物を移動炉床炉内で輻射加熱して急速昇温することにより、該混合物に内装された炭材が、酸化鉄の還元消費されてしまう前に酸化クロムの還元を開始できる。したがって、クロム酸化鉄と内装炭材との接触機会を維持しつつ酸化クロムの還元が進行するため、クロム還元率の高い還元混合物が得られる。特に混合物の加熱還元静置式の移動炉床炉を用いると、ダスト発生量を大幅に減少でき、しかもダストの炉壁付着に起因するダムリングの発生も防止できるので望ましい。また該移動炉床炉内における混合物の滞留時間を均一にできるため、ロータリーキルンのような過剰設備を必要とせず、コンパクトな設備でよく、したがって設備の設置面積が小さく、かつ熱放散量も小さいという利点がある。

また本発明では、前記還元工程において、前記混合物の輻射加熱開始

時点から、前記混合物の温度が 1114°C に到達時点までの前記混合物の平均昇温速度を、 $13.6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上とすることが推奨される。

上記昇温速度による急速昇温により、上記効果がより確実に得られる。

更に本発明では、前記還元工程における雰囲気温度を $1250\sim1400^{\circ}\text{C}$ とすることが望ましい。

還元工程すなわち移動炉床炉内の雰囲気温度を上記温度とすることにより、酸化クロムの還元を効率的に行なうことができる。

また更に本発明では、上記加熱還元して得られた還元混合物を、引き続き輻射加熱し、熔融して還元熔融物を得る還元・熔融工程を行なうことが推奨される。

還元後に熔融させることでメタルおよび／またはスラグが凝集し、メタルおよび／またはスラグの表面積とメタル／スラグ間の界面の面積が減少し、再酸化などの好ましくない反応を減少させることができる。また還元に引続いて同一炉内で熔融させることによって、例えば還元後に還元混合物を移動炉床炉から排出して別装置に移送して熔融した場合に生じる温度降下を避けることができるので、還元混合物熔融時のエネルギーロスを抑制できる。

また本発明では、還元混合物を輻射加熱し熔融して得られた還元熔融物を、前記移動炉床炉内において冷却し、固化させて還元固化物を得る固化工程と、この還元固化物を、メタルとスラグとに分離する分離工程を有することが望ましい。

本発明によれば、静置式の移動炉床炉内で還元・熔融して、スラグを分離除去したメタルが得られるため、溶解炉が不要となり、設備コストの大幅な削減やエネルギー消費量の大幅な低減効果が得られる。

また本発明では、前記輻射加熱し熔融を行う領域の雰囲気温度を、前記還元を行う領域の雰囲気温度より高い $1350\sim1700^{\circ}\text{C}$ とすることが望ましい。

雰囲気温度 $1250\sim1400^{\circ}\text{C}$ として還元混合物中の酸化クロムの還元を十分に進行させてから、雰囲気温度を $1350\sim1700^{\circ}\text{C}$ に高めて還元混合物を熔融させることにより、クロム分をスラグ中に酸化ク

ロムとして移行させることなく、メタル中に金属クロムとして回収できるため、高いクロム歩留が得られる。

更に本発明では、前記還元工程において、前記混合物とともに前記移動炉床炉の炉床上に炭素質の雰囲気調整材を装入することが好ましい。

炭素質の雰囲気調整材を混合物とともに炉床上に装入することにより、雰囲気調整材から脱揮発された揮発分や、雰囲気ガス中の CO_2 および H_2O によるソリュションロス反応で生じた CO および H_2 ガスによって混合物近傍の雰囲気が還元性に保たれ、還元混合物の再酸化が防止できる。また、上記揮発分や CO および H_2 ガス等が移動炉床炉内で輻射加熱の燃料として利用でき、移動炉床炉での燃料消費量を削減できる。更に、脱揮後の雰囲気調整材は炭素主体の物質となるため高温下でも軟化することがなく、このような炭素主体の物質の存在により炉床へのビルドアップ（付着物形成）が防止され、還元混合物（或いは還元溶融物、還元個化物）を移動炉床炉から排出する排出装置の負荷や刃先などの部材の磨耗を低減できる。さらには、還元混合物（或いは還元溶融物、還元個化物）とともに排出された炭素主体の物質は、次工程の溶解工程で還元剤および／または熱源として利用できる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施形態に係るクロム含有原料の還元工程を含むフロー図である。

図2は、本発明の別の実施形態に係るクロム含有原料の還元工程含むフロー図である。

図3は、雰囲気温度1200℃における、滞留時間とCr還元率、Fe金属化率、および残留炭素量との関係を示すグラフ図である。

図4は、雰囲気温度1300℃における、滞留時間とCr還元率、Fe金属化率、および残留炭素量との関係を示すグラフ図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。

〔実施の形態 1〕

図 1 に、本発明の一実施形態に係る工程の概略図を示す。符号 1 は酸化クロムおよび酸化鉄を含有するクロム含有原料貯蔵容器、符号 2 は炭素質還元材貯蔵容器、符号 3 は造粒機、符号 4 は造粒機 3 で得られた混合物（塊成物）の装入経路、符号 5 は移動炉床炉、符号 6 は還元混合物（好ましくは塊成状の還元混合物）の移送経路、符号 7 は溶解炉、符号 8 は取出したメタルの経路、符号 9 は取出したスラグの経路を示す。

クロム含有原料 1 としては、クロム鉱石のほかフェロクロム製造工場で発生するダストやスラグなどのフェロクロム製造工程の残渣も使用できる。また、必要に応じて鉄鉱石やミルスケールを加えて成分調整してもよい。ロータリーキルンを用いず静置式の移動炉床炉 5 を使用するため、ダムリングの発生がなく、また使用するクロム含有原料のスラグ成分の制限がないので、自由な原料選択ができる。クロム含有原料中に水分を多く含む場合は、事前に乾燥させておくことが望ましい。乾燥の度合いは後工程の混合工程での混合手段（本実施の形態では造粒機 3）を考慮して決めるとよい。炭素質還元材としては固定炭素を含むものであればよく、石炭、コークス、木炭、廃トナー、バイオマスの炭化物などが利用できる。また、これらを適宜混合して用いてもよい。

クロム含有原料と炭素質還元材の粒度は、後述するように還元反応の面からは細くなるほど接触機会が増すので好ましいが、細かすぎると造粒が困難となるので、ともに 200 メッシュ以下（ $-75\mu\text{m}$ ）が 70 % 程度とすることが好ましい。したがって、クロム含有原料と炭素質還元材とは必要により事前に粉碎しておくともよい。

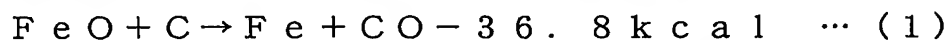
本発明ではクロム含有原料と炭素質還元材を混合して得られる原料混合物（好ましくは塊成状の原料混合物）を移動炉床炉に装入するが、該混合物中の炭素質還元材の配合比率は、移動炉床炉 5 内で混合物中の酸化クロムおよび酸化鉄を還元するのに必要な炭素量と、溶解炉 7 で還元混合物（或いは還元混合物、還元個化物、尚、これらの記載を省略することがある）中の残留酸化クロムの還元等により消費される炭素量と、溶解炉 7 から取出したメタル（還元鉄や還元クロム等の還元金属）中に

残存させる目標炭素量とから決定すればよい。尚、酸化クロムの還元が固相反応であることを考慮して、原料混合物に配合する炭素量は、後述の理論必要炭素量よりも多くすることがクロム還元率を高める上で重要である。

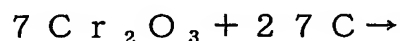
〔混合工程〕：クロム含有原料と炭素質還元材とを混合するには図示しない混合機を用いて均一となる様に混合することが望ましい。混合後、そのまま移動炉床炉 5 に装入してもよいが、造粒機 3 で塊成化することが好ましい。塊成化することにより、移動炉床炉 5 や溶解炉 7 からのダスト発生量を低減できるとともに、移動炉床炉 5 内において原料混合物（塊成物、以下、原料混合物とは塊成化した原料混合物をいう）内部の伝熱効率が向上して還元速度が上昇するからである。塊成化に際しては造滓材などの副原料を添加してもよい。造粒機 3 としては、ブリケットプレスなどの圧縮成形機やディスク型ペレタイザーなどの転動造粒機のほか押出成形機を用いてもよい。造粒後の原料混合物の水分が高い場合は移動炉床炉 5 に装入する前に乾燥してもよい。

〔還元工程〕：造粒した原料混合物は移動炉床炉 5 に装入し、輻射加熱する。移動炉床炉 5 としては回転炉床炉や直線炉、多段炉などが使用できる。輻射加熱には燃焼バーナ等を使用できる。

炉内に装入された原料混合物は、輻射加熱により加熱され、該混合物内部で酸化鉄と酸化クロムとが炭素質還元材中の固定炭素により主として以下の反応式（１）および（２）により還元される。



$$\Delta G^0 = 35350 - 35.9 T$$



$$\Delta G^0 = 1230132 - 886.97 T$$

式（１）の反応開始温度は 712℃であり、式（２）の反応開始温度は 1114℃である。式（１）で還元された Fe はその一部が式（２）によって生成する Cr_7C_3 に固溶して $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_7\text{C}_3$ となるものと考えられる。

原料混合物の輻射加熱開始時点から、該混合物の温度が酸化クロムの還元反応開始温度である 1114°C に到達するまでの間の原料混合物の平均温度上昇速度は、 $13.6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上とすることが望ましい（実施例 1 参照）。

ここで「原料混合物の輻射加熱開始時点」とは、移動炉床炉 5 内において燃焼バーナ等で輻射加熱されている領域（輻射加熱領域）に原料混合物が入った時点进行指し、該混合物が炉床上に供給された時点から輻射加熱領域に入る時点までの領域は含まない。この原料混合物が炉床上に供給された時点から輻射加熱領域に入る時点までの領域を含めない理由は、この領域では原料混合物は主として炉床からの伝導伝熱だけで加熱され、かつ、この領域の滞留時間（通過時間）は通常短いので、 FeO の還元反応開始温度である 712°C まで昇温されず、還元反応による内装した炭素質還元材の固定炭素分が実質的に消費されないためである。

原料混合物の輻射加熱を行う領域（還元工程）の雰囲気温度は $1250 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。 1250°C 未満では原料混合物の 1114°C までの昇温速度が不十分となりやすいためであり、 1400°C を超えると原料混合物を還元して得られる還元混合物（還元塊成物）が軟化して還元混合物同士が固着したり炉床に付着しやすくなるためである。

また、混合物の輻射加熱を行う領域（還元工程）の滞留時間は、例えば雰囲気温度 1300°C の場合、 $5.3 \sim 42.7 \text{ min}$ が好適である（実施例 1 参照）。

また、還元生成した Fe や Cr_7C_3 が再酸化しないように、原料混合物の輻射加熱を行う領域（還元工程）の雰囲気組成は、燃焼バーナの空気比の調整や移動炉床炉 5 内への還元ガスの吹込みなどによって還元性雰囲気とするのがよい。

移動炉床炉 5 内での原料混合物の還元によって得られる還元混合物は、移動炉床炉 5 内に設けられた輻射式冷却板や冷媒吹き付け装置などにより通常 1000°C 程度に冷却してから排出装置で排出する。

尚、前述の理論必要炭素量とは、原料混合物中の酸化鉄および酸化ク

ロムを上記式（１）および（２）の反応を経て、 $(Cr \cdot Fe)_7C_3$ を生成するのに理論上必要とされる炭素量をいい、具体的には下式で定義される。

$$\text{理論必要炭素量 (mol)} = (Cr_2O_3 \text{ の mol 数}) \times 27 / 7 + (Fe \text{ と結合している O の mol 数}) + (Fe \text{ の mol 数}) \times 3 / 7$$

なお、上記還元工程において、原料混合物とともに移動炉床炉５の炉床上に炭素質の雰囲気調整材を装入することも推奨される。雰囲気調整材は原料混合物を炉床上に装入する前に、床敷として装入することが特に好ましいが、原料混合物と同時に、あるいは原料混合物の装入後に装入しても一定の効果が得られる。

炭素質の雰囲気調整材を装入する効果は、前述したように、（１）原料混合物近傍を還元雰囲気に維持し、還元混合物の再酸化を防止する、（２）雰囲気調整材から発生する揮発分やCOガス等が移動炉床炉５の燃料として利用でき移動炉床炉５での燃料消費量を削減できる、（３）炉床のビルドアップを防止して排出装置の負荷や刃先などの部材の磨耗を低減する、（４）還元混合物とともに排出された脱揮後の雰囲気調整材は次工程の溶解工程で還元剤および／または熱源として利用できる、等である。

炭素質の雰囲気調整材としては石炭や廃プラスチック、廃タイヤ、バイオマスが好ましい。例えば石炭やバイオマスを用いた場合は、移動炉床炉５内でチャー化され、揮発分は移動炉床炉での燃料となり、チャー分は溶解炉での還元剤および／または熱源として利用できる。この他コークス、木炭、石油コークス、チャーなども使用できる。これらは揮発分が少ないため移動炉床炉５での燃料消費量の低減効果は石炭などに比べると小さい。

雰囲気調整材のサイズ（粒径）は特に制限されるものではないが、好ましくは平均５mm以下、より好ましくは平均２mm以下とすることが推奨される。

また、炉床上に供給する雰囲気調整材の厚みは１～５０mm程度が好ましい。

また、雰囲気調整材に加えて、炉床へのビルドアップ防止のために炉床保護材を供給してもよい。この場合、雰囲気調整材は炉床保護材の上に装入するのが好ましい。炉床保護材としては高融点物質を含むものが望ましく、さらに炭素質物質を含むものが好ましい。高融点物質としては、アルミナおよび／またはマグネシアを含む酸化物、あるいは炭化珪素を含むものが推奨される。

〔溶解工程〕：移動炉床炉 5 から排出された還元混合物は、好ましくはそれ以上冷却せずに高温のまま溶解炉 7 に装入する。溶解炉 7 はシュートなどで移動炉床炉 5 の排出部と直結してもよいし、コンベアなどの搬送機器を用いたり、一旦コンテナなどに貯えてから溶解炉 7 に装入してもよい。移動炉床炉 5 と溶解炉 7 とが近接していない場合や、溶解炉 7 の運転を停止しているような場合には、還元混合物は常温まで冷却して半製品（フェロクロム精錬原料）とし、保管・輸送して用いてもよい。あるいは冷却せずに高温のまま熱間成形して表面積を小さくしてから冷却して耐再酸化性の良好な半製品とし、保管・輸送して用いることも好ましい。溶解炉 7 としては電気炉が使用できるが、石炭、重油、天然ガスなどの化石エネルギーを利用した溶解炉を使用してもよい。溶解炉 7 には必要に応じて造滓材などを装入し、1400～1700℃の高温で還元混合物を溶解し、メタルとスラグに分離する。メタルはそのままチャージクロムとするか、必要に応じて二次精錬を行ってフェロクロムとする。

〔実施の形態 2〕

図 2 に、本発明の別の実施形態に係るクロム含有原料の還元工程を含むフロー図を示す。ここに、符号 11 は酸化クロムおよび酸化鉄を含有するクロム含有原料貯蔵容器、符号 12 は炭素質還元材貯蔵容器、符号 13 は造粒機、符号 14 は混合物（塊成物）経路、符号 15 は移動炉床炉、符号 16 は取出した還元固化物の経路、符号 17 はスクリーン、符号 18 はメタル経路、符号 19 はスラグ経路を示す。

本実施の形態 2 において、クロム含有原料、炭素質還元材、造粒機、原料混合物（塊成物）、移動炉床炉は、上記実施の形態 1 と同様であり、

〔混合工程〕についても上記実施の形態 1 と同様であるので、説明を省略する。

〔還元・溶融工程〕：造粒した原料混合物（塊成物）を移動炉床炉 15 に装入し、先ず雰囲気温度 1250～1400℃で輻射加熱する。この輻射加熱による原料混合物の昇温速度は、上記実施の形態 1 と同様、該混合物の輻射加熱が開始された時点から、1114℃に到達時点までの該混合物の平均昇温速度を 13.6℃/s 以上とすることが望ましい。また、この領域における原料混合物の滞留時間は 5.3～42.7min が好適である。

原料混合物の還元終了後、得られた還元混合物（塊成物）を引き続き移動炉床炉 15 内で、上記還元領域の雰囲気温度（1250～1400℃）よりも高い温度、例えば 1350～1700℃、好ましくは 1350～1650℃、より好ましくは 1350～1600℃として、該還元混合物を加熱・溶融し、還元溶融物とする。加熱溶融温度の下限を 1350℃としたのは、この温度未満の温度では還元混合物の溶融が困難となるためであり、上限を 1700℃としたのは、この温度を超えると還元炉の耐熱性に問題が生じやすくなるためである。この温度域での還元混合物の滞留時間は 0.5～10min とすることが望ましく、該時間内で還元混合物が十分に溶融してメタルとスラグに分離できる。還元混合物の滞留時間の下限を 0.5min としたのは、これより滞留時間が短いとメタルとスラグの分離が不十分となりやすいためであり、上限を 10min としたのは、これより滞留時間を延長してもメタルとスラグの分離の程度は飽和し、却って再酸化のおそれが増加するためである。

本発明では、上記のように移動炉床炉 15 内の雰囲気温度を 2 段階に分けることなく、最初から 1350～1700℃の雰囲気温度（1 段階）で加熱して還元と溶融とを同時に進行させてもよい。この場合、より短時間で還元溶融物を得ることができる。

尚、メタルとスラグの溶融の状態は、必ずしも両者が溶融した状態である必要はなく、この両者が分離できる状態であれば、スラグのみが溶融した状態、またはメタルのみが溶融した状態であってもよい。

また、雰囲気調整材と炉床保護材は実施の形態 1 と同様である。

〔固化工程〕：この還元溶融物を移動炉床炉 15 内において 1000℃程度に冷却し固化させて還元固化物とする。移動炉床炉 15 内での冷却・固化手段としては上記実施の形態 1 で述べた輻射式冷却板や冷媒吹き付け装置などを用いることができる。また、移動炉床炉 15 から排出した後にさらに冷却してもよく、この際の冷却・固化手段としては、水砕、間接水冷、冷媒吹き付けなどの手段を用いることができる。

〔分離工程〕：この還元固化物を、必要に応じて解砕したのちスクリーン 17 によりメタル（粗フェロクロム）18 とスラグ 19 に篩い分ける。分離されたスラグ 19 からは必要に応じてさらに磁選、浮選などの手段によりメタル分を回収することができる。分離されたメタル（粗フェロクロム）18 は必要に応じて二次精錬を行って製品フェロクロムとする。あるいはメタル（粗フェロクロム）18 は半製品（フェロクロム精錬原料）として、溶解炉での溶解原料として用いてもよい。半製品として用いる場合、上記実施の形態 1 の方法では半製品である還元塊成物中にはスラグ分が残存しているのに対し、本実施の形態 2 の方法によれば半製品であるメタル 18 からはすでにスラグ分が除去されているため、溶解炉でのスラグ分の溶解エネルギーが不要となり、溶解炉の消費エネルギーが大幅に減少する。また溶解炉でのスラグ生成量が著しく減少することから溶解炉の生産効率も格段に向上する。また、このメタル（粗フェロクロム）18 はフェロクロムの原料とできるほか、このままでクロム含有合金製造の製鋼原料として使用することも可能である。また、スラグ分がない分半製品の重量が減少して保管や輸送コストが削減できるため、クロム鉱石の産出場所で本発明を実施すれば好適である。また、保管や輸送の便利のため必要に応じて塊成化などを行ってもよい。

なお、雰囲気調整材は回収して再利用することも可能であり、またメタルとともに溶解炉に装入してもよい。さらに、炉床保護材は回収して再利用することが好ましい。

実施例

〔実施例 1〕

本発明の移動炉床炉内における混合物の還元状況を把握するため、実験室規模の小型加熱炉を用いて以下の還元実験を実施した。

クロム含有原料として表 1 に示す組成の原料と、炭素質還元材としてコークス粉（固定炭素分：77.7 質量％）を 85.7 : 14.3 の質量比で混合し、適量の水分を添加して小型ディスク型ペレタイザーで造粒して直径 13 mm のペレットを作製した。このペレットを乾燥後、小型加熱炉中にバッチ装入し、雰囲気温度一定の下で保持時間を種々変更して加熱還元を行い、還元後のペレットの組成を化学分析して Cr 還元率および Fe 金属化率を求めた。雰囲気は窒素雰囲気とし、雰囲気温度は 1200℃ および 1300℃ の 2 水準とした。

表 1

T. Fe	FeO	M. Fe	T. Cr	M. Cr
27.5	3.0	5.5	6.1	0.5

（単位：質量％）

還元実験の結果から得られた、保持時間（滞留時間）と Cr 還元率、Fe 金属化率および残留炭素量との関係を図 3 および図 4 に示す。ここに、Cr 還元率および Fe 金属化率の定義は以下のとおりとした。

Cr 還元率（％）＝（金属 Cr 分（質量％）＋炭化 Cr 中の Cr 分（質量％））／全 Cr 分（質量％）×100

Fe 金属化率（％）＝（金属 Fe 分（質量％）＋炭化 Cr に固溶した Fe 分（質量％））／全 Fe 分（質量％）×100

図 3 は雰囲気温度 1200℃、図 4 は雰囲気温度 1300℃ の場合をそれぞれ示すが、いずれの雰囲気温度でも Fe の還元が Cr の還元に優先して行われることがわかる。なお、Cr 還元率は実験開始直後に一旦低下してから上昇している。この Cr 還元率が実験開始直後に一旦低下する理由は、ペレットの昇温中に酸化クロムの還元開始温度に達するより先に、初期の原料中に存在していた金属クロム（表 1 参照）が酸化鉄

と直接反応して酸化鉄を還元する一方、金属クロム自身は酸化されたためと考えられる。また、雰囲気温度は1200℃より1300℃の方が、還元速度が著しく大きいことがわかる。

ここで、時刻 t (s) におけるクロム還元率が下式(3)で表される。尚、上記実験開始直後にクロム還元率が一旦低下する部分は除外した。

$$R_{Cr}(\%) = A(1 - \exp(-t/\tau)) + k \quad \cdots (3)$$

ここに、 R_{Cr} はクロム還元率、 τ は時定数、 A , k は定数である。

図3および図4より、雰囲気温度1200℃における時定数 τ は約1240s(約20.7min)であるのに対し、雰囲気温度1300℃における時定数 τ は約320s(約5.3min)となる。雰囲気温度1200℃でも酸化クロムの還元は進むが、非常に時間がかかり効率的でないことが分かる。したがって、雰囲気温度は1250℃以上とすることが好ましく、1300℃以上とすることがより好ましい。

ペレット(混合物)の反応時間(滞留時間)は、目標とする製品の品位・生産性等を考慮して決定すればよいが、上記時定数 τ を尺度とすると、 1τ 以上 8τ 以下とすることが好ましい。 1τ 未満であると金属化されるべきCrの約40%未満しか還元されず、一方、 8τ を超えると還元がほぼ飽和しかえて再酸化の可能性が高まるからである。したがって、例えば雰囲気温度1300℃の場合には、ペレット(混合物)の滞留時間は、この温度における $1\tau \sim 8\tau$ すなわち5.3~42.7minとするとよい。

次に、既述したように、十分に高いCr還元率を得るためには内装炭材が消費されてしまう前に酸化クロムの還元を開始させる必要があるが、そのためには、Fe金属化率が50%になるまでにペレット(混合物)の温度を酸化クロムの還元開始温度である1114℃以上に昇温させる必要があると考えられる。ここで、雰囲気温度1300℃においては、図4より、ペレットの滞留時間125sでFe金属化率が80%以上に達していることから、Fe金属化率が50%となるペレット(混合物)の滞留時間は約78sと推定される。また、ペレット(混合物)の小型加熱炉への装入時の温度は約25℃である。したがって、78sの間に

1089℃（1114℃－50℃＝1089℃）昇温させる必要があることになり、この間の平均昇温速度は13.6℃／s（1089℃÷78s＝13.6℃／s）となる。以上より、ペレット（混合物）の平均昇温速度は13.6℃／s以上とすることが好ましい。

次に、ペレットの内装炭材量を増やした例として、クロム含有原料とコークス粉との配合比（質量比）を83.7：16.3に変更して1300℃の雰囲気温度で上記と同様の還元実験を行った。コークス粉の配合率が14.3質量％のときにCr還元率が9.6％であったのに対し、コークス粉の配合率を16.3質量％に増量したときにはCr還元率は14.7％へと大きく上昇した。クロム含有原料と炭素質還元材との接触機会が増加した効果によると考えられる。

〔実施例2〕

本実施例では、実施例1とは異なる原料および炭素質還元材を用いた。クロム含有原料として表2に示す組成のクロム鉱石を、炭素質還元材として表3に示す組成の石炭を使用した。クロム鉱石、石炭とも75μm以下が約80質量％となるように粉碎した。配合比（質量比）をクロム鉱石：石炭＝73：27として、直径20mm、厚さ9mmのタブレットに塊成化したものを、雰囲気温度1350℃、保持時間36minで加熱還元した。本還元実験においては、タブレットの昇温速度を把握するため、タブレットに熱電対を取り付けてタブレットの温度変化を測定した。その結果、タブレットを小型加熱炉内へ装入してから、タブレットが1200℃に昇温されるまでの所要時間は約60sであった。また、還元後のタブレットのクロム還元率は90％に達した。

表2

T. Fe	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
8.2	35.7	15.1	6.0	24.2

（単位：質量％）

表 3

F . C	V M	A s h
7 1 . 9	1 7 . 8	1 0 . 3

(単位：質量%)

〔実施例 3〕

上記実施例 2 で使用したのと同じクロム鉱石および石炭を用い、配合比を種々変更して直径 20 mm、厚さ 9 mm のタブレットに成形したものを、上記実施例 1、2 と同じ小型加熱炉内で雰囲気温度 1350℃にて 20 min 保持する還元実験を実施した。表 4 に、配合比と還元後のタブレットの Cr 還元率および圧潰強度との関係を示す。なお、タブレットの昇温速度は実施例 2 と同様であった。

表 4

実験 No.	配合比 (質量比)		還元後	
	クロム鉱石	石炭	Cr 還元率 (%)	圧潰強度 (kg/tablet)
1	80	20	80	17.1
2	73	27	78	11.5
3	57	33	75	9.7

T . F e は全鉄量、M . F e は金属鉄、T . C r は全クロム量、M . C r は金属クロム、F . C は固定炭素、V M は揮発分、A s h は灰分を表す。

本実施例の範囲では、約 80% の高い Cr 還元率が得られ、石炭配合比が低いほど、還元後のタブレットに輸送や溶解に際して粉化などの問題を生じない高い圧潰強度が得られることがわかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、酸化クロムおよび酸化鉄を含むクロム含有原料と炭素質還元材とを混合して得られた原料混合物を還元するに際し、内装炭材が酸化鉄の還元に優先的に消費されることを抑制して酸化クロムの還元を促進し、クロムの還元率を高めることができる。そして、このクロ

ム還元率の高い還元クロム鉄をフェロクロム精錬原料として溶解炉で溶解してフェロクロムとすることにより、高いクロム歩留が達成できる。また、この還元クロム鉄を溶解炉で溶解することなく、そのままチャージクロムとして用いることや、必要に応じて二次精錬を行ってフェロクロムとすることもできる。この場合には、溶解炉が不要となり、設備コストの大幅な削減やエネルギー消費量の大幅な低減効果が得られる。

請求の範囲

1. 酸化クロムおよび酸化鉄を含有するクロム含有原料と炭素質還元材とを混合して混合物となす混合工程と、この混合物を移動炉床炉内で輻射加熱により急速昇温して加熱還元し還元混合物を得る還元工程とを有することを特徴とするクロム含有原料の還元方法。

2. 前記還元工程において、前記混合物の輻射加熱開始時点から、前記混合物の温度が1114℃に到達するまでの、前記混合物の平均昇温速度を、13.6℃/s以上とする請求項1に記載のクロム含有原料の還元方法。

3. 前記還元工程における雰囲気温度を1250～1400℃とする請求項1または2に記載のクロム含有原料の還元方法。

4. 前記還元工程で得られた還元混合物を、引き続き輻射加熱して溶解し、還元熔融物を得る還元・熔融工程を有する請求項1～3のいずれかに記載のクロム含有原料の還元方法。

5. 前記還元・熔融工程で得られた還元熔融物を、前記移動炉床炉内で冷却・固化させて還元固化物を得る固化工程と、該還元固化物をメタルとスラグとに分離する分離工程を有する請求項4に記載のクロム含有原料の還元方法。

6. 前記還元工程の雰囲気温度を1250～1400℃とし、前記還元・熔融工程の雰囲気温度を、前記還元を行う領域の雰囲気温度より高く、且つ1350～1700℃の範囲内とする請求項4または5に記載のクロム含有原料の還元方法。

7. 前記還元工程において、前記混合物とともに前記移動炉床炉の炉

床上に炭素質の雰囲気調整材を装入する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のクロム含有原料の還元方法。

図 1

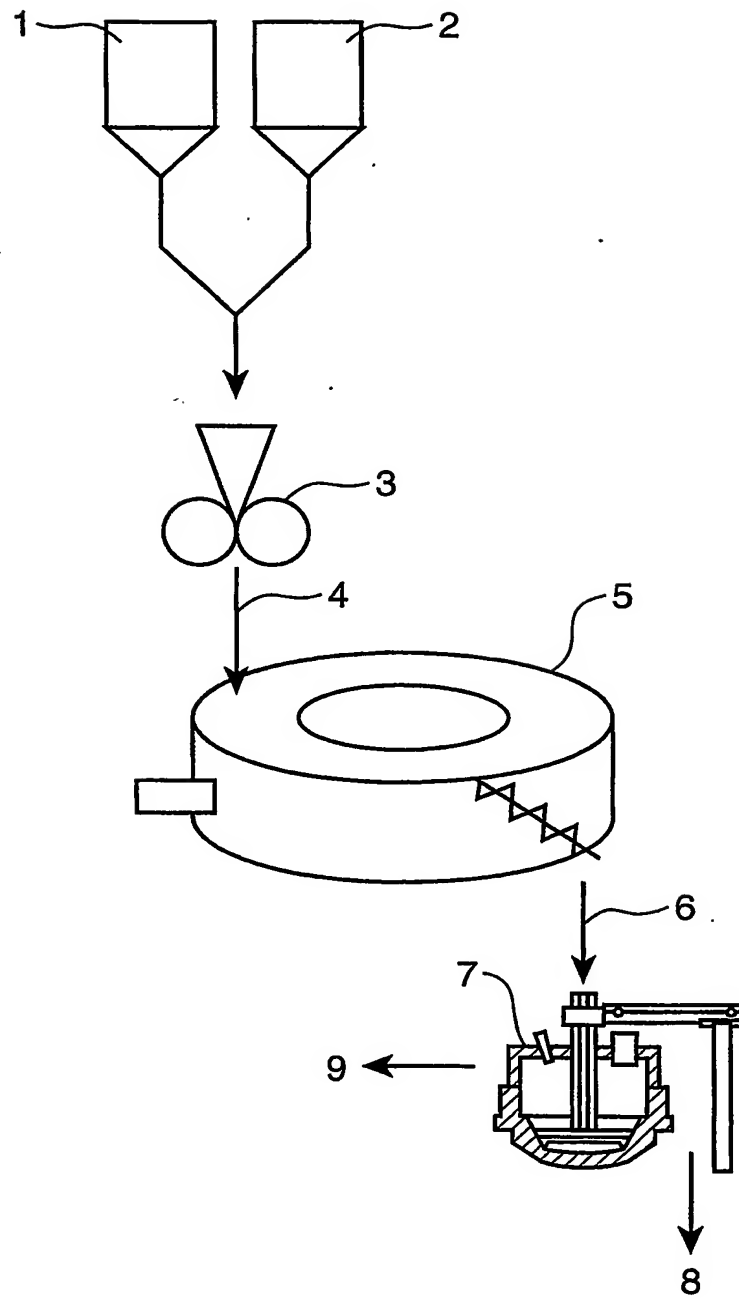


図 2

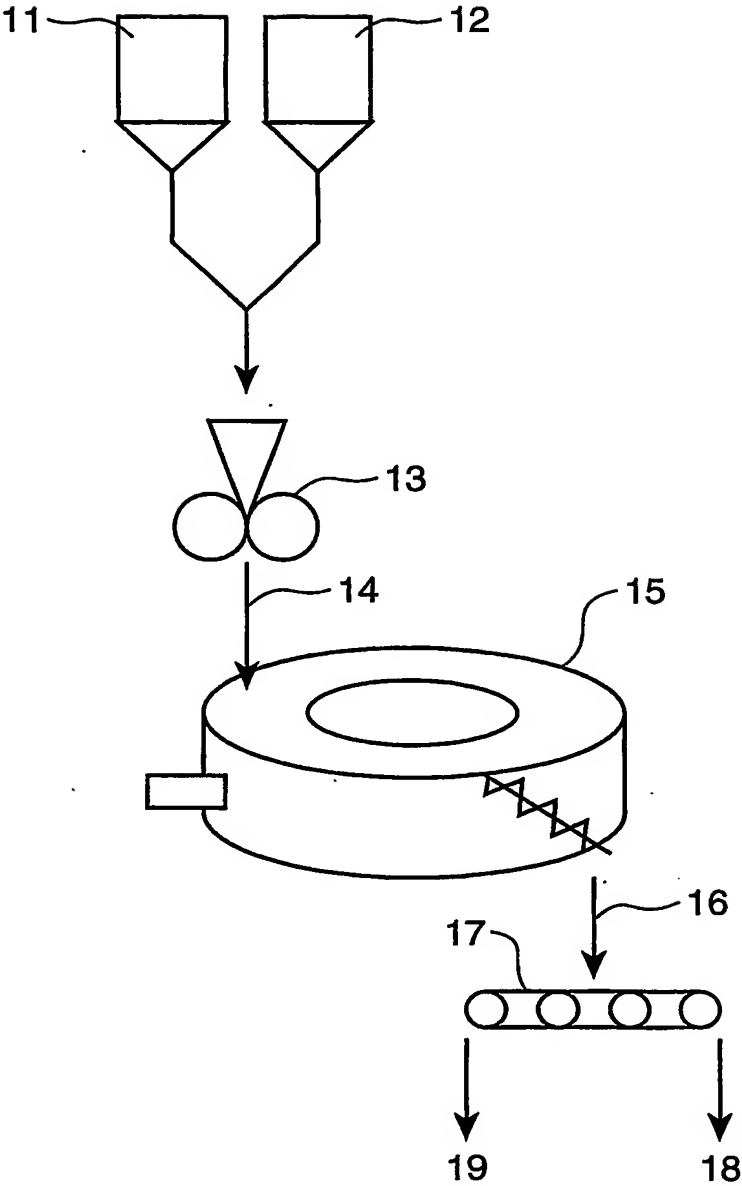


图 3

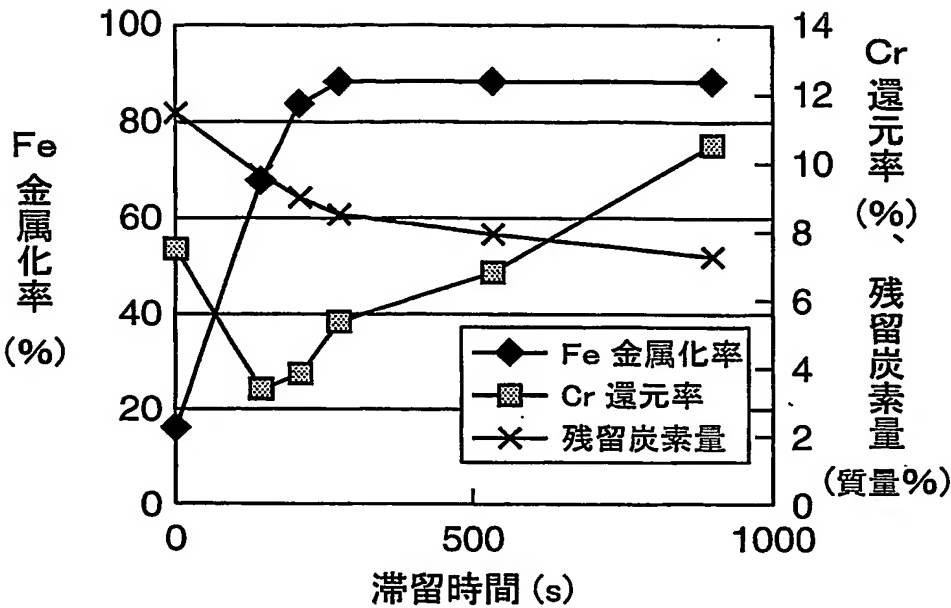
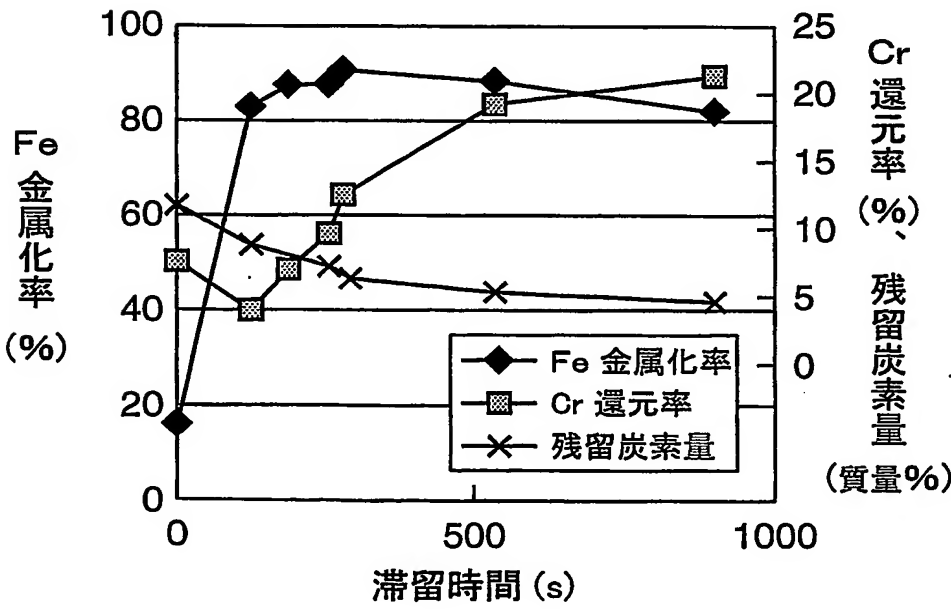


图 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22B34/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22B34/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-89823 A (Nippon Steel Corp.), 28 March, 2003 (28.03.03), (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 March, 2004 (22.03.04)

Date of mailing of the international search report
06 April, 2004 (06.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22B34/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22B34/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2003-89823 A (新日本製鐵株式会社) 2003.03.28 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.03.2004

国際調査報告の発送日

06.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 木村 孔一

4K 8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3435